

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-111079

(43)Date of publication of application : 23.04.1999

(51)Int.Cl. H01B 12/06
C30B 29/22
H01B 13/00
H01L 39/02
H01L 39/24

(21)Application number : 09-268918

(71)Applicant : CENTRAL RES INST OF ELECTRIC
POWER IND
TOKAI UNIV

(22)Date of filing : 01.10.1997

(72)Inventor : ICHINOSE ATARU
AKITA MITSUGI
TACHIKAWA KYOJI
KIKUCHI AKIHIRO

(54) FORMING METHOD OF INTERMEDIATE INSERTION LAYER ON METAL SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To eliminate need of forming a multi-layer film between a metal substrate and a superconductive film, and enable manufacture without using hydrogen.

SOLUTION: An intermediate insertion layer is manufactured by vaporizing rare earth metal of which oxide has a type-C rare earth structure to react with oxygen to be biaxially oriented, and depositing it on a biaxially oriented metal substrate. Deposition of the rare earth metal is performed by vaporizing the rare earth metal by an electron beam, for example, and this vaporization is performed at surface temperature of the metal substrate of 450° C or more and within the temperature range under the lower one of melting temperature of rare earth metal oxide and melting temperature of the metal substrate, with total atmospheric pressure within a range of over 1×10^{-6} Torr and 1×10^{-3} Torr or under, and within a temperature and oxygen partial pressure range where the rare earth metal is oxidized, but not the metal substrate.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-111079

(43) 公開日 平成11年(1999)4月23日

(51) Int.Cl.^a

識別記号

F 1
H 01 B 12/06
C 30 B 29/22
H 01 B 13/00
H 01 L 39/02
39/24

F 1

H 01 B 12/06
C 30 B 29/22
H 01 B 13/00
H 01 L 39/02
39/24

Z A A
5 0 1 K
5 6 5 D
Z A A B
Z A A B

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平9-268918

(71) 出願人

000173809
財団法人電力中央研究所

(22) 出願日

平成9年(1997)10月1日

(71) 出願人

000125369
財団法人東海大学

(72) 発明者

東京都渋谷区富ヶ谷2丁目28番4号
一瀬 中

(72) 発明者

東京都狛江市岩戸北2-11-1 財団法人
電力中央研究所 狛江研究所内

(74) 代理人

秋田 調

東京都狛江市岩戸北2-11-1 財団法人
電力中央研究所 狛江研究所内

最終頁に統べ

(54) [発明の名称] 金属基板上への中間挿入層の作製方法

(57) [要約]

【課題】 金属基板と超電導膜との間に多層膜を作製する必要が無く、しかも水素を使用せずに製造できるようにする。

【解決手段】 2軸配向した金属基板上に、酸化物がC型希土構造を有する希土類金属を蒸発させ酸素と反応させて2軸配向した希土類金属酸化物を蒸着させる。また、希土類金属の蒸着はより中間挿入層を作製する。また、希土類金属の蒸着は例えば電子ビームにより希土類金属を蒸発させて行うと共に、この蒸発は、金属基板の表面温度は450°C以上かつ希土類金属酸化物の溶融温度または金属基板の溶融温度の低い方の温度以下の温度範囲中で、尚かつ雰囲気の全圧が 1×10^{-6} torrを超えて 1×10^{-3} torr以下の中間挿入層で、希土類金属は酸化するのに対し金属基板は酸化しない温度及び酸素分圧の範囲中で行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2軸配向した金属基板上に、酸化物がC型希土構造を有する希土類金属を蒸発させ酸素と反応させて2軸配向した希土類金属酸化物を蒸着させることにより中間挿入層を作製することを特徴とする金属基板上への中間挿入層の作製方法。

【請求項2】 前記希土類金属の蒸着は、抵抗加熱、電子ビーム、レーザー、イオンビームのいずれかにより前記希土類金属を蒸発させて行うことを特徴とする請求項1記載の金属基板上への中間挿入層の作製方法。

【請求項3】 前記希土類金属の蒸着は電子ビームにより前記希土類金属を蒸発させて行うと共に、この蒸発は、前記金属基板の表面温度は450°C以上かつ前記希土類金属酸化物の溶融温度または前記金属基板の溶融温度の低い方の温度以下の温度範囲中で、尚かつ雰囲気の全圧が 1×10^{-6} torrを超えて 1×10^{-3} torr以下の中間挿入層中で、前記希土類金属は酸化するのに対し前記金属基板は酸化しない温度及び酸素分圧の範囲中で行うこととを特徴とする請求項1または請求項2に記載の金属基板上への中間挿入層の作製方法。

【請求項4】 前記金属基板はニッケルまたはニッケル合金であることとを特徴とする請求項1から請求項3までのい、すれか記載の金属基板上への中間挿入層の作製方法。

【請求項5】 前記希土類金属はイットリウムであることを特徴とする請求項1から請求項4までのい、すれかに記載の金属基板上への中間挿入層の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高温超電導材の金属基板上への中間挿入層の作製方法に関する。更に詳述

すると、本発明は可撓性のある高温超電導テープ線材の作製に必要な高温超電導材と金属基板の間の中間挿入層の作製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 高温超電導材を超電導機器で使用するためには可撓性のあるテープ状にした高温超電導テープ線材は、MR1医療診断装置や磁気浮上高速列車等の広い用途に利用可能である。

【0003】 この高温超電導テープ線材は、可撓性の有

るテープ状の金属基板をベースとして、この金属基板上に作製された中間挿入層と、この中間挿入層上に作製された超電導膜とを備えている。このような積層状の高温超電導テープ線材の製造において、金属基板上に中間挿入層を作製する方法は主に2通りある。

【0004】 第1の方は、金属基板とこの2軸配向したニッケル(以下Niといふ)基板上に中間挿入層として2軸配向したCeO₂(酸化セリウム)を作製する方法である。この方法では、Niの酸化を防ぐために、

水素を含んだ不活性ガス中で中間挿入層を作製する。ま

た、この方法では、中間挿入層のCeO₂が超電導膜と反応してその超電導特性を劣化させてしまうことを防ぐため、中間挿入層と超電導膜との間にYSZ(イットリウムを添加した安定化ジルコニア)の第2の中間挿入層を作製する(D.P. Norton et al., SCIENCE, 274, 755(1996))。

【0005】 第2の方は、金属基板としてのNi合金であるハスティロイ製の基板上に中間挿入層として2軸配向したYSZを作製する方法である。この第2の方法では、例えはイオンビームをハスティロイ基板上に一定角度で照射することにより2軸配向したYSZ膜を作製することができる(Y. Iijima et al., APL, Phys. Lett., 60, 769(1992))。または、この第2の方法では、例えはハスティロイ基板の基板電極に垂直補助電極を設けてプラズマを湾曲させることにより2軸配向したYSZ膜を作製することができる(M. Fukuto et al., Thin Solid Films, 239, 123(1994))。さらには、この第2の方法では、イオン等を用い、例えはハスティロイ基板を傾けることにより2軸配向したYSZ膜を作製することができる(長谷川勝哉他, 第55回1996年度秋季低温工学・超電導学会講演概要集, 19(1996))。

【0006】 この第2の方法では、中間挿入層のYSZが超電導膜と反応することを防止してさらに特性の優れた超電導膜を得るために、YSZ中間挿入層と超電導膜との間に第2の中間挿入層として酸化イットリウム(以下Y₂O₃といふ)の層を作製する方法もある(保坂真理子他, 第56回1997年度春季低温工学・超電導学会講演概要集, 207(1997))。

【0007】 【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述した超電導テープ線材の各製造方法では、金属基板と超電導膜との間に第1の中間挿入層とYSZ若しくはY₂O₃の第2の中間挿入層を作製する2つの工程を要してしまって、このため、超電導テープ線材の製造に長時間を費やしてしまい、その製造コストが高価なものとなってしまう。さらに、超電導テープ線材の第1の製造方法では、中間挿入層の作製のために取扱いに注意を要する水素を使用しているので、製造作業に慎重を要して煩雑なものになってしまふ。

【0008】 そこで、本発明は、金属基板と超電導膜との間に多層膜を作製する必要が無く、しかも取扱いに注意を要する水素を使用せずに金属基板上に超電導特性上最も好ましい希土類金属酸化物の中間挿入層の作製方法を提供することを目的とする。

【0009】 【課題を解決するための手段】かかる目的を達成するためには、本発明者が種々実験・研究した結果、イットリウム(以下Yといふ)金属の超低酸素分圧下での強い酸化

作用、即ち高真空中 ($1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ torr}$) でも Y 金属と酸素とから容易に Y_2O_3 が生成され、Y 金属を利用し、 Ni 金属基板は酸化せざ Y 金属のみが酸化する気圧環境を真程度の制御で作り出すことにより、Y 金属を蒸発させて酸素と反応させ 2 軸配向した Ni 金属基板上に 2 軸配向した Y_2O_3 を蒸着させて中間插入層を直接作製することに成功した。

【0010】そして、中間插入層の原料に使用できると共にその酸化物が C 型希土構造を有するものであれば良いの金属、例えは Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tb, Tm, Yb, Sc も使用可能である。また、金属基板としては Ni 以外にも 2 軸配向した金属または合金、例えは銀や銅、鉄も使用可能である。

【0011】そこで、請求項 1 の金属基板上への中間插入層の作製方法は、2 軸配向した金属基板上に、酸化物が C 型希土構造を有する希土類金属を蒸発させ酸素と反応させて 2 軸配向した希土類金属酸化物を蒸着させるこにより中間插入層を作製するようしている。蒸発した希土類金属は、金属基板上に付着する以前に酸化しても良いし、金属基板上に付着後に酸化しても良い。

【0012】ここで、本明細書中で「希土類金属」とは、ランタニド元素 La から Lu までの 15 元素にスカンジウムとイットリウムを加えた 17 元素を意味している。

【0013】したがって、請求項 1 の発明によれば、酸化物が C 型希土構造を有する希土類金属は容易に酸化する性質を有しているので、金属基板は酸化することなく希土類金属のみが酸化して中間插入層を作製することができる。このとき、真空度および基板表面温度のみを制御することにより 2 軸配向した希土類金属酸化物を作製することができるので、この作製方法を利用して高温超電導材を製造したときにその製造工程を著しく簡素化することができる。

【0014】また、金属基板と高温超電導膜との間に希土類金属酸化物から成る中間插入層のみを作製しているので、高温超電導材の製造工程を削減して製造時間を短縮化できると共に製造コストの低減を図ることができ。しかも、この中間插入層は 2 軸配向した希土類金属酸化物であるので、高温超電導材の特性を優れたものにすることができる。

【0015】さらに、中間插入層は希土類金属を蒸着させることにより作製されるので、取扱いに注意を要する水素を使用せずに中間插入層を作製することができる。また、中間插入層である C 型希土構造の希土類金属酸化物は立方晶であるので、高温超電導体の一例である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の格子と接合する面が 4 回回転軸を持つ正方形となる。このため、中間插入層と高温超電導膜との接合性を高くすることができる。

【0016】そして、請求項 2 の金属基板上への中間插入層の作製方法では、希土類金属の蒸着は、抵抗加熱、希土類金属を蒸発させて行うようによっている。したがって、中間插入層を作製すべく希土類金属を蒸発させるために各種の方法を選択することができる。したがって、蒸発させた希土類金属酸化物はアモルファスになってしまい、ほとんどの結晶化せず結晶性が著しく低下してしまっては、作製することができる。

【0017】ところで、本発明者が更に実験・研究を重ねた結果、中間插入層を電子ビーム蒸着法により作製した場合、金属基板の表面温度が 450°C 未満であると作製した希土類金属酸化物はアモルファスになってしまい、ほとんどの結晶化せず結晶性が著しく低下してしまっては、作製することができる。

【0018】また、中間插入層を電子ビーム蒸着法により作製する雰囲気の全圧が $1 \times 10^{-6} \text{ torr}$ 以下の高い真空度であると、例えは表 1 の比較例 1 に示すように、作製した希土類金属酸化物の結晶組織の大半は金属基板の垂直方向に対しても $<111>$ 配向して金属基板の水平面内には配向しない状態、即ち $\{111\} // <001>$ に示す配列となってしまうことが判明した。この場合、中間插入層の希土類金属酸化物と超電導膜の $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ とが適合せず超電導膜が 2 軸配向しなくなるので、高温超電導材の超電導特性を著しく劣化させてしまう。

【0019】さらに、中間插入層を電子ビーム蒸着法により作製する雰囲気の全圧が $1 \times 10^{-3} \text{ torr}$ より大きい低い真空度であると、希土類金属の蒸発が不安定になってしまふことが判明した。

【0020】また、中間插入層を電子ビーム蒸着法により作製する際に、例えは表 1 の比較例 2 に示すように、 Ni 金属基板の表面温度が 650°C であると雰囲気の酸素分圧が約 $1 \times 10^{-17} \text{ torr}$ より小さいと希土類金属を酸化するための酸素が不足してしまい中間插入層を作製できなくなってしまう。さらに、この温度下で酸素分圧が $2 \sim 4 \times 10^{-5} \text{ torr}$ より大きいと Ni 金属基板が酸化し易くなってしまう。金属基板が酸化すると表面構造が変化して、その上に 2 軸配向しない希土類金属酸化物が生じてしまう。

【0021】そこで、請求項 3 の金属基板上への中間插入層の作製方法では、希土類金属の蒸着は電子ビームにより希土類金属を蒸発させて行うと共に、この蒸発は、金属基板の表面温度は 450°C 以上かつ希土類金属酸化物の溶融温度または金属基板の溶融温度の低い方の温度以下の温度範囲中で、尚かつ雰囲気の全圧が $1 \times 10^{-6} \text{ torr}$ を超えて $1 \times 10^{-3} \text{ torr}$ 以下の範囲中で、希土類金属は酸化するのに対し金属基板は酸化しない温度及び酸素分圧の範囲中で行うようによっている。したがって、作製した希土類金属酸化物の結晶性を良好にすることができると共に、その結晶組織のほとんどの金属基

板の垂直方向に対しても $<100>$ 配向し、かつ金属基板の水平面内に配向した2軸配向にできる。しかも、希土類金属の蒸発を安定に行うことができると共に、金属基板の酸化を防止することができる。

【00221】ここで、希土類金属酸化物は立方晶であるため、1軸が金属基板に対し垂直に配向して、かつ他の1軸が金属基板の平行面内で90度刻みで配向した結晶組織となることにより、2軸配向した状態となる。

【00231】また、請求項4の金属基板上への中間挿入層の作製方法では、金属基板はニッケルまたはニッケル合金であるようとしている。

【00241】Ni及びNi合金は再結晶集合組織を作りやすい材料であり、また曲げ強さ等の機械特性や常温及び高温における耐酸化性や耐熱性に優れた材料であるので、高温超電導材の製造の際に金属基板の各種の耐性を特に考慮せずに容易に製造することができる。

【00251】さらに、請求項5の金属基板上への中間挿入層の作製方法では、希土類金属はイットリウムであるようとしている。

【00261】したがって、中間挿入層はイットリウム酸化物(Y_2O_3)となる。ここで、この Y_2O_3 の最近接原子間距離は約0.3749nmである。これに対し、高温超電導膜の一例である $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ の格子定数は0.3826nmである。よって、これらの値は極めて近似してミスマッチは約2%である。また、金属基板に対し1軸が垂直方向に配向した場合、 Y_2O_3 の原子の配列はY層とO層が交互に積層した形を取るため、Y層のみを見る $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ の格子内のY層と同様の配置となる。これにより、中間挿入層と高温超電導膜とがほぼ等しい原子間距離となることにより、高温超電導膜における超電導特性を良好なものにすることができる。

【00271】一方、上記した請求項1の金属基板上への中間挿入層の作製方法によれば、2軸配向した金属基板と、この金属基板上に作製すると共に酸化物がC型希土構造を有する希土類金属の酸化物を2軸配向して成る中間挿入層と、この中間挿入層上に作製した高温超電導膜との3層のみから成る高温超電導材を製造することができる。

【0028】【発明の実施の形態】以下、本発明の構成を実施の形態の一例に基づいて詳細に説明する。本実施形態の金属基板上への中間挿入層の作製方法は、2軸配向した金属基板上に、酸化物がC型希土構造を有する希土類金属を蒸発させ酸素と反応させて2軸配向した希土類金属酸化物を蒸着させることにより中間挿入層を作製するようにしている。蒸発した希土類金属は、金属基板上に付着する以前に酸化しても良いし、金属基板上に付着後に酸化しても良い。そして、金属基板をNi金属基板とし、希土類金属をY金属としている。このため、希土類金属酸化

物は、イットリウム酸化物となる。

【0029】そして、Y金属の蒸着は電子ビーム蒸着法により行っている。本実施形態ではY金属の蒸着は電子ビーム蒸着法により行っているが、これには限られず例えば抵抗加熱やレーザーやイオンビームによりY金属を蒸発させるために各種の方法を選択することができる。蒸発させた希土類金属や金属基板の材質に対しても最も適した方法を選択することができる。

【0030】電子ビーム蒸着法により蒸着を行う際は、金属基板の表面温度は450~1455°Cとなる。

【0031】中間挿入層を作製する雰囲気は Ni_2 の不活性ガスを導入している。このため、Niの酸化を防止することができる。本実施形態では中間挿入層の作製を N_2 の不活性ガス中で行っているが、これには限られず例えばArの不活性ガス中で行っても良い。この場合も Ni の酸化防止を図ることができる。また、 Ni が酸化しない温度及び酸素分圧であれば約20%の酸素が残留した通常の空気中で中間挿入層を作製しても良い。

【0032】上述した金属基板上への中間挿入層の作製方法によれば、酸化物がC型希土構造を有するY金属は容易に酸化する性質を有しているので、 Ni 金属基板は酸化することなくY金属のみが酸化して中間挿入層を作製することができる。このとき、真空度および基板表面温度のみを制御することにより2軸配向した Y_2O_3 を作製することができる。この作製方法を利用して高温超電導線材を製造したときにその製造工程を著しく簡素化することができる。このため、高温超電導線材を低コストで、かつ短時間で製造することができる。

【0033】そして、 Ni 金属基板と高温超電導膜との間に Y_2O_3 から成る中間挿入層のみを作製しているので、高温超電導線材の製造工程を削減して製造時間を短縮化できると共に製造コストの低減を図ることができる。さらに、中間挿入層はY金属を真空中で蒸着させることにより作製されるので、取扱いに注意を要する水素を使用せずに中間挿入層の作製作業を容易に行うことができる。

【0034】また、中間挿入層は2軸配向した Y_2O_3 であるので、高温超電導材の特性を優れたものにすることができる。さらに、中間挿入層の Y_2O_3 はC型希土構造で立方晶であるので、高温超電導体の $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ の格子と接合する面が4回転軸を持つ正方形となる。このため、中間挿入層と高温超電導膜との接

合性を高くすることができる。高温超電導材の特性を優れたものにすることができる。

【0035】本実施形態では、金属基板をN_i金属としているので、N_i及びN_i合金は再結晶集合組織を作りやすい材料であり、常温及び高温における耐酸化性や耐候性に優れた材料であることから、高温超電導材の製造の際に金属基板の各種の耐性を特に考慮せずに容易に製造することができる。また、N_i及びN_i合金は曲げ強度等の機械特性に優れた材料であるので、高強度の超電導テープ線材を製造することができる。

【0036】さらに、本実施形態では、希土類金属がY金属であるようにしているので、中間挿入層はY₂O₃となる。ここで、このY₂O₃の最近接原子間距離は約0.3749nmである。これに対し、高温超電導膜の一例であるY_{Ba2Cu3O_{7-x}}の格子定数は0.3826nmである。よって、これらの値は極めて近似してミスマッチは約2%である。また、金属基板に対し1軸が垂直方向に配向した場合、Y₂O₃の原子の配列はY層とO層が交互に積層した形を取るため、Y層のみを見るとY_{Ba2Cu3O_{7-x}}の格子内のY層と同様の配置となる。これにより、中間挿入層と高温超電導膜とがほぼ等しい原子間距離となることにより、高温超電導膜における超電導特性を良好なものにすることができる。

【0037】そして、上述した金属基板上への中間挿入層の作製方法を利用して、2軸配向した金属基板と、この金属基板上に作製すると共に酸化物がC型希土構造を有する希土類金属、例えはY金属の希土類金属酸化物を2軸配向して成る中間挿入層と、この中間挿入層上に作製した高温超電導膜とを備える高温超電導材を製造することができる。

【0038】この高温超電導材によれば、金属基板と高温超電導膜との間に希土類金属酸化物から成る中間挿入層のみを有しているので、希土類金属を蒸発させ酸素と反応させてY₂O₃を生成した。そして、このY₂O₃を2軸配向したN_i金属基板上に蒸着して2軸配向したY₂O₃の中間挿入層である膜を作製した。蒸着の際のN_i金属基板の表面温度は650°Cであった。また、雰囲気の気圧は8×10⁻⁴torrであり、導入ガスとしてN₂を使用した。

【0039】そして、この試料についてX線(CuK α)回折の測定を行った。この回折パターンを図1に示す。また、(222)の回折ピークの極点図を図2に示す。

【0040】(実施例1)酸化物がC型希土構造を有する希土類金属であるY金属を電子ビーム蒸着法により蒸発させて酸素と反応させてY₂O₃を生成した。そして、このY₂O₃を2軸配向したN_i金属基板上に蒸着して2軸配向したY₂O₃の中間挿入層である膜を作製した。蒸着の際のN_i金属基板の表面温度は650°Cであった。また、導入ガスとしてN₂を使用した。

【0041】(実施例2)実施例1と同様の方法で、2軸配向したY₂O₃の中間挿入層である膜を作製した。蒸着の際のN_i金属基板の表面温度は650°Cであった。また、雰囲気の気圧は8×10⁻⁴torrであり、導入ガスとしてN₂を使用した。

【0042】(実施例3)実施例1と同様の方法で、2

合性を高くすることができる。

【0040】なお、上述の実施形態は本発明の好適な実施の一例ではあるがこれに限定されるものではなく本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々変形実施可能である。例えば、本実施形態では酸化物がC型希土構造を有する希土類金属としてY金属を使用しているが、これには限らずS_m、E_u、D_v、H_o、E_r、T_b、T_m、Y_b、S_c等の希土類金属も、高真空中でも容易に酸化物を生成できると共に、酸化物がC型希土構造を有するので、希土類金属を金属基板に蒸着させて、金属基板を酸化させることができ。また、中間挿入層であるC型希土構造の希土類金属酸化物は立方晶であるので中間挿入層と高温超電導膜との接合性を高くすることができる。

【0041】本実施形態では金属基板としてN_i金属を使用しているが、これには限られずN_i以外の2軸配向した金属または合金、例えは銀や銅、鉄であっても使用することができる。

【0042】

(実施例1)酸化物がC型希土構造を有する希土類金属であるY金属を電子ビーム蒸着法により蒸発させて酸素と反応させてY₂O₃を生成した。そして、このY₂O₃を2軸配向したN_i金属基板上に蒸着して2軸配向したY₂O₃の中間挿入層である膜を作製した。蒸着の際のN_i金属基板の表面温度は650°Cであった。また、導入ガスとしてN₂を使用した。

【0043】そして、この試料についてX線(CuK α)回折の測定を行った。この回折パターンを図1に示す。また、(222)の回折ピークの極点図を図2に示す。

【0044】(実施例2)実施例1と同様の方法で、2軸配向したY₂O₃の中間挿入層である膜を作製した。蒸着の際のN_i金属基板の表面温度は650°Cであった。また、導入ガスとしてN₂を使用した。

【0045】そして、この試料についてX線(CuK α)回折の測定を行った。この回折パターンを図3に示す。同図では測定範囲2 θ を25~55度の範囲としている。

【0046】(実施例3)実施例1と同様の方法で、2軸配向したY₂O₃の中間挿入層である膜を作製した。蒸着の際のN_i金属基板の表面温度は650°Cであった。また、雰囲気の気圧は8×10⁻⁴torrであり、導入ガスを導入せず大気を減圧して使用した。この試料についてX線(CuK α)回折の測定を行った。この結果では測定範囲2 θ を25~55度の範囲としている。

【0047】また、中間挿入層の作製を希土類金属を蒸着させることにより行えるので、取扱いに注意を要する水素を使用せずに中間挿入層を作製することができる。さらに、中間挿入層であるC型希土構造の希土類金属酸化物は立方晶であるので、高温超電導体のY_{Ba2Cu₃O_{7-x}}の格子と接合する面が4回転軸を持つた正方形となる。このため、中間挿入層と高温超電導膜との接

【0047】(実施例4) 実施例1と同様の方法で、2軸配向した Y_2O_3 の中間挿入層である膜を作製した。蒸着の際の N_i 金属基板の表面温度は 670°C であった。また、雰囲気の気圧は 1×10^{-5} torrであり、導入気には導入ガスを導入せず大気を減圧して使用した。

【0048】そして、この試料についてX線(Cuk α)回折の測定を行った。その(222)の回折ピークの極点図を図5に示す。

【0049】(比較例1) 実施例1と同様の方法で、2軸配向した Y_2O_3 の中間挿入層である膜を作製した。蒸着の際の N_i 金属基板の表面温度は 670°C であった。また、雰囲気の気圧は 1×10^{-6} torrであり、導入気には導入ガスを導入せず大気を減圧して使用した。このため、気圧以外の作製条件を実施例4と全て一致させている。

【0050】そして、この試料についてX線(Cuk α)回折の測定を行った。その(222)の回折ピークを図5に示す。

| 基板表面 温度(°C) | 圧力 (torr) | 導入ガス | 1(400) | | N_iO 相 | 面内配向 |
|----------------|--------------|----------------------|---------------------------------|-------|------------------------|------|
| | | | $\text{I}(400) + \text{I}(222)$ | 無 | | |
| 実施例1 | 650 | 8×10^{-4} | N_2 | 1 | 無 | 有 |
| 実施例2 | 650 | 5×10^{-4} | N_2 | 1 | 無 | 有 |
| 実施例3 | 650 | 1.2×10^{-4} | Air | 0.863 | 無 | 有 |
| 実施例4 | 670 | 1×10^{-5} | Air | 0.797 | 無 | 有 |
| 比較例1 | 670 | 1×10^{-6} | Air | 0.125 | 無 | 有 |
| 比較例2 | 650 | 5×10^{-4} | Air | 0.745 | 有 | 有 |

【0055】そして、各実施例及び比較例で作製された各試料について、X線回折の回折パターーンから N_i 金属基板の垂直方向に対し Y_2O_3 のどの軸が配向しているかを算出した。その結果を(400)面からの回折ピークの強度 $I(400)$ を(400)面および(222)面からの回折ピーク強度の和 $I(400) + I(222)$ で割った値として表1に示す。

【0056】ここで、この値が1であるときは $I(222) / I(400)$ が0であるので Y_2O_3 は N_i 金属基板の垂直方向に配向している。この値が0であるときは $I(400) / I(400) + I(222)$ で割った値として表1に示す。

【0057】また、各実施例及び比較例で作製された各試料について、X線回折による(222)の回折ピークの極点図を図6に示す。

*の極点図を図6に示す。

【0051】(比較例2) 実施例1と同様の方法で、2軸配向した Y_2O_3 の中間挿入層である膜を作製した。蒸着の際の N_i 金属基板の表面温度は 650°C であった。また、導入ガスを導入せず大気を減圧して使用した。したがって、導入ガス以外の作製条件を実施例2と全て一致させている。

【0052】そして、この試料についてX線(Cuk α)回折の測定を行った。この回折パターーンを図4に示す。同図では測定範用 2θ を $25 \sim 55$ 度の範囲としている。

【0053】上述した実施例1～4と比較例1、2の蒸着の際の N_i 金属基板の表面温度と気圧と導入ガスとの条件を表1に示す。

【表1】

各試料について、X線回折の回折パターーンから N_i の相の生成を同定して N_i 金属基板が酸化されたか否かを測定した。その結果を表1の N_iO 相の欄に示す。

【0059】実施例1のX線回折パターーン(図1)に示すように、 Y_2O_3 の回折ピークは(400)面からの回折ピークのみ測定された。このため、 Y_2O_3 は N_i 金属基板の垂直方向に対して $<100>$ 配向していることが分かる。

【0060】また、実施例1の(222)の回折ピークの極点図(図2)に示すように、(222)は α 角(あおり角)40度付近のみに測定されたと共に、水平面内で β 角(面内角)の90度毎に回折ピークが測定された。このため、 Y_2O_3 は N_i 金属基板の平行面内に配向していることが分かる。

【0061】したがって、実施例1では立方晶である Y_2O_3 の1軸が N_i 金属基板に垂直に配向し、他の1軸が N_i 金属基板の平行面内に配向している。すなわち、

【0058】さらに、各実施例及び比較例で作製された

【0062】また、実施例2のX線回折パターン(図3)に示すように、4.3.5度付近に回折ピークが存在しないので、Ni金属基板は酸化されていないこと分かる。ここでは Y_2O_3 ガスを導入しているので、酸素分圧が $4 \times 10^{-6} \text{ torr}$ 程度にまで小さくなっていることにより、Niは酸化しなかったと考えられる。

【0063】これに対し、比較例2では導入ガス以外の作製条件を全て一致させている。そして、比較例2のX線回折パターン(図4)に示すように、4.3.5度付近にNiOによる回折ピークが測定されたので、Ni金属基板が酸化されたことが分かる。これは、作製雰囲気の全圧が $5 \times 10^{-4} \text{ torr}$ であり、酸素分圧が約 $1 \times 10^{-4} \text{ torr}$ であることにより、温度650°Cの条件と相まってNiが酸化したものと考えられる。一方、実施例2では Y_2O_3 ガスを導入しているので全圧は比較例2と同じでも酸素分圧が $4 \times 10^{-6} \text{ torr}$ 程度にまで小さくなっていることにより、Niは酸化しなかった。

【0064】なお、Ni金属基板を酸化させるか否かは温度及び酸素分圧により変化するので、酸素分圧が約 $1 \times 10^{-4} \text{ torr}$ であっても基板表面温度を下げることによりNi金属基板の酸化を防止し得る。逆に、酸素分圧を約 $1 \times 10^{-4} \text{ torr}$ より下げても基板表面温度を上げることによりNi金属基板が酸化することがあり得る。

【0065】また、比較例2では、Ni金属基板の表面にNiOが生成していることにより、図4に示すように Y_2O_3 の結晶性が低下している。すなわち、表1に示すように $I(400) / (I(400) + I(200))$ の値が実施例2の場合に比べて低下している。これは、比較例2ではNi金属基板が酸化したために表面構造が変化して2軸配向しない Y_2O_3 が生じたためと考えられる。

【0066】さらに、実施例4の(222)の回折ピークの極点図(図5)に示すように、 Y_2O_3 は大部分がNi金属基板の垂直方向に対しても配向している。

【0067】これに対し、比較例1では実施例4とは気圧以外の作製条件を全て一致させている。そして、比較例1の(222)の回折ピークの極点図(図6)に示すように、 Y_2O_3 の結晶の約90%がNi金属基板の垂直方向に対しても配向している。すなわち、表1に示すように $I(111) / (I(400) + I(200))$ の値が実施例2の場合に比べて低下している。これは、比較例2ではNi金属基板が酸化したためと構造が変化して2軸配向しない Y_2O_3 が生じたためと考えられる。

【0068】比較例1の $I(400) / (I(400) + I(200))$ の値は実施例4の値よりも非常に小さくなっています。【0069】したがって、実施例4と比較例1とは気圧以外全て同じ作製条件であるので、気圧の大きさが Y_2O_3 を2軸配向したものにできるか否かを決定する一つの要件であることが分かる。

【0070】上述したように、実施例1～4では、Ni金属基板の表面温度を450°C以上かつNi金属基板の表面温度を溶融温度(1455°C)以下の温度範囲中にし、蒸着の雰囲気の全圧を $1 \times 10^{-6} \text{ torr}$ を超えて $1 \times 10^{-3} \text{ torr}$ 以下で範囲中とし、Ni金属基板の表面温度を650～670°Cとして雰囲気の酸素分圧を $4 \times 10^{-6} \text{ torr}$ から $2.4 \times 10^{-5} \text{ torr}$ までの範囲中とした条件下でY金属を電子ビーム蒸着法によりNi金属基板に蒸着させた。したがって、実施例1～4では、 $I(400) / (I(400) + I(200))$ の値が1または1に近い値であると共に大部分の Y_2O_3 結晶が2軸配向して、尚かつNi金属基板の酸化の無い高温超電導材の中間挿入層として適した Y_2O_3 層を得ることができた。

【0071】これに対し、比較例1では蒸着の雰囲気の全圧を $1 \times 10^{-6} \text{ torr}$ としたので、 Y_2O_3 の結晶の約90%がNi金属基板の垂直方向に對して $<111>$ 配向しており、Ni金属基板の平行面内では Y_2O_3 の結晶の10%程度しか $<001>$ 配向せず、高温超電導材の中間挿入層の Y_2O_3 層としては不適切なものとなつた。また、比較例2ではNi金属基板の表面温度を650°Cとすると共に蒸着の雰囲気の酸素分圧を約 $1 \times 10^{-4} \text{ torr}$ としたので、Ni金属基板が酸化してしまった。このため、高温超電導材の中間挿入層の Y_2O_3 層としては不適切なものとなつた。

【発明の効果】以上の説明より明らかのように、請求項1の金属基板上への中間挿入層の作製方法は、2軸配向した金属基板上に、酸化物がC型希土構造を有する希土類金属を蒸発させ酸素と反応させて2軸配向した希土類金属酸化物を蒸着させることにより中間挿入層を作製する。希土類金属は容易に酸化する性質を有していることから、金属基板は酸化することなく希土類金属のみが酸化して中間挿入層を作製することができる。このとき、真空度および基板表面温度のみを制御することにより2軸配向した希土類金属酸化物を作製することができる。このため、高温超電導線材を製造したときにその製造工程を著しく簡素化することができる。このため、高温超電導線材を低コストで、かつ短時間で製造することができる。

【0072】また、金属基板と高温超電導膜との間に希土類金属酸化物から成る中間挿入層のみを作製している

ので、高温超電導線材の製造工程を削減して製造時間を短縮化できることと共に製造コストの低減を図ることができる。しかも、この中間挿入層は2軸配向した希土類金属酸化物であるので、高温超電導材の特性を優れたものにすることができる。

【0073】さらに、中間挿入層は希土類金属を蒸着させることにより作製されるので、取扱いに注意を要することができる。また、中間挿入層は2軸配向した希土類金属酸化物は立方晶であるので、高温超電導材のY₂O₃と持った正方形となる。このため、中間挿入層と高温超電導膜との接合性を高くすることができる。しかも、導材の特性を優れたものにすることができる。

高温超電導膜及び中間挿入層を薄くしても高温超電導膜は中間挿入層から剥離し難くなるので、高温超電導線材を可撓性に富むものにすることができる。

【0074】そして、請求項2の金属基板上への中間挿入層の作製方法では、希土類金属の蒸着は、抵抗加熱、電子ビーム、レーザー、イオンビームのいずれかにより希土類金属を蒸発させて行うよう正在して、中間挿入層を作製すべく希土類金属を蒸発させるために各種の方法を選択することができる。このため、蒸発させる希土類金属や金属基板の材質に対して最も適した方法を選択することができる。

【0075】また、請求項3の金属基板上への中間挿入層の作製方法では、希土類金属の蒸着は電子ビームにより希土類金属を蒸発させて行うと共に、この蒸発は、金属基板の表面温度は450°C以上かつ希土類金属酸化物の溶融温度または金属基板の溶融温度の低い方の温度以下の温度範囲中で、尚かつ雰囲気の全圧が1×10⁻⁶torrを超えて1×10⁻³torr以下の範囲中で、希土類金属は酸化するのに対し金属基板は酸化しない温度及び酸素分圧の範囲中で行うようにして、作製した希土類金属酸化物の結晶性を良好にすることができると共に、その結晶組織のほとんどが金属基板の垂直方向に対しても配向し、かつ金属基板の水平面内に配向した2軸配向にできる。しかも、希土類金属の蒸発を安定に行うことができると共に、金属基板の酸化を防止することができる。このため、金属基板の特性を優れたものにすることができる。

【0076】さらに、請求項4の金属基板上への中間挿入層の作製方法では、金属基板はニッケルまたはニッケル合金であるようにして、Ni_i及びNi_i合金は再結晶集合組織を作りやすい材料であり、また曲げ強さ等の機械特性や常温及び高温における耐酸化性や耐食性に優れた材料であることから、高温超電導材の製造の際に金属基板の各種の耐性を特に考慮せずに容易に製造することができる。また、Ni_i及びNi_i基合金は曲げ強さ等の機械特性に優れた材料であるので、高強度の超電導

テーブ線材を製造することができる。

【0077】さらに、請求項5の金属基板上への中間挿入層の作製方法では、希土類金属はイットリウムであるようにして、中間挿入層はイットリウム酸化物Y₂O₃となつて中間挿入層と高温超電導膜とがほぼ等しい原子間距離を持つことにより、高温超電導膜における超電導特性を良好なものにすることができる。

【0078】一方、上述した請求項1の金属基板上への中間挿入層の作製方法によれば、2軸配向した金属基板と、この金属基板上に作製すると共に酸化物がC型希土類金属酸化物を有する希土類金属の希土類金属酸化物を2軸配向して成る中間挿入層と、この中間挿入層上に作製した高温超電導膜との3層のみから成る高温超電導材を製造することができる。

【0079】この高温超電導材によれば、金属基板と高温超電導膜との間に希土類金属酸化物から成る中間挿入層のみを有しているので、希土類金属を蒸発させ酸素と反応させて2軸配向した金属基板上に2軸配向した希土類金属酸化物を蒸着させることにより中間挿入層を作製することができる。このため、高温超電導材の製造工程を削減して製造時間を短縮化できると共に製造コストの低減を図ることができる。

【0080】また、中間挿入層を希土類金属を真空中で蒸着させることにより作製することができるので、取扱いに注意を要する水素を使用せずに中間挿入層の作製作業を容易に行うことができる。

【0081】さらに、中間挿入層は2軸配向した希土類金属酸化物であるので、高温超電導材の特性を優れたものにすることができる。この中間挿入層は立方晶であるC型希土類金属酸化物は立方晶であるので、高温超電導材のY₂O₃と接合する面が4回転軸を持った正方形となる。このため、中間挿入層と高温超電導膜との接合性を高くすることができる。しかも、高温超電導膜及び中間挿入層を薄くしても高温超電導材を可撓性のあるものにすることができる。

【図1】実施例1のX線回折パターンを示すグラフである。

【図2】実施例1の(222)の回折ピークを示す極点図である。

【図3】実施例2のX線回折パターンを示すグラフである。

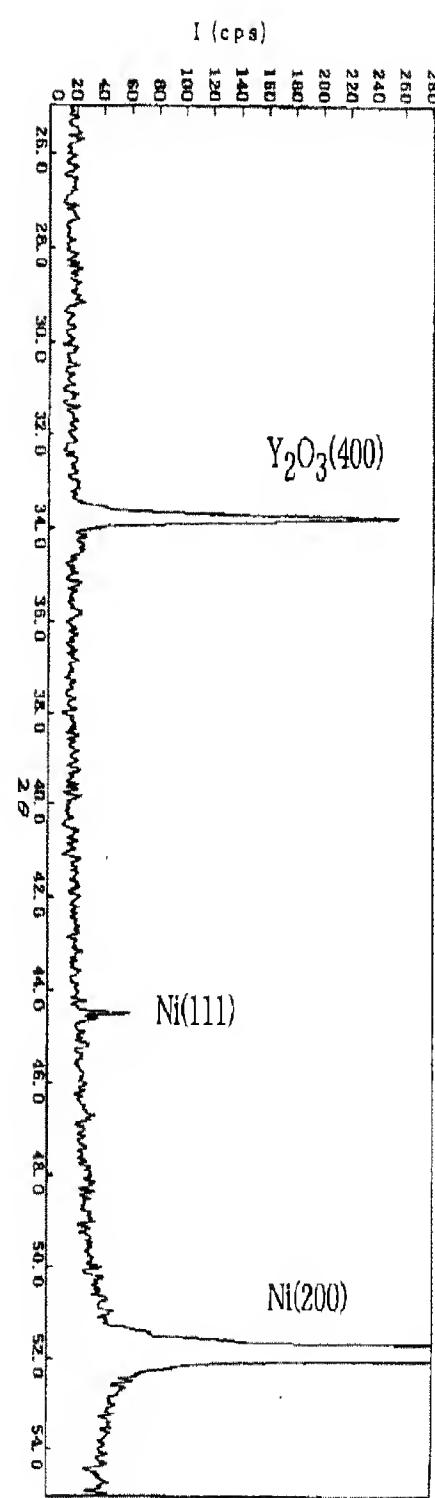
【図4】比較例2のX線回折パターンを示すグラフである。

【図5】実施例4の(222)の回折ピークを示す極点図である。

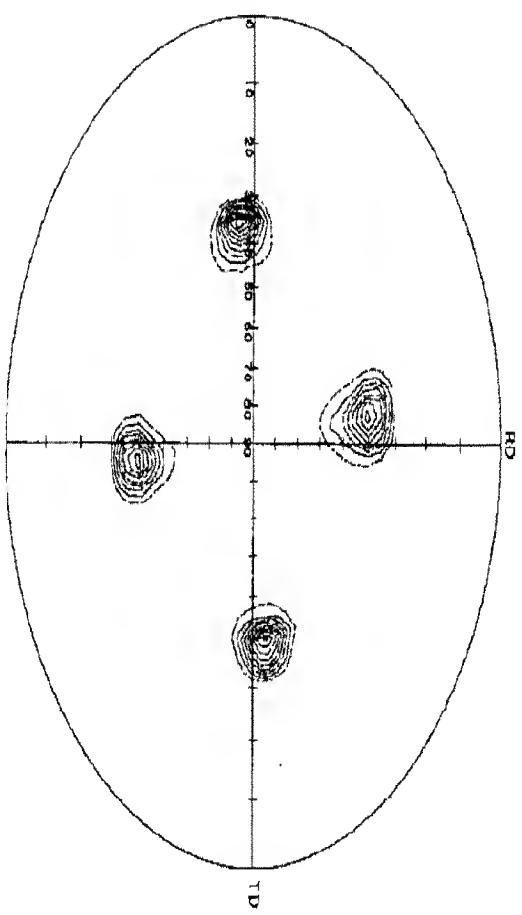
【図6】比較例1の(222)の回折ピークを示す極点

図である。

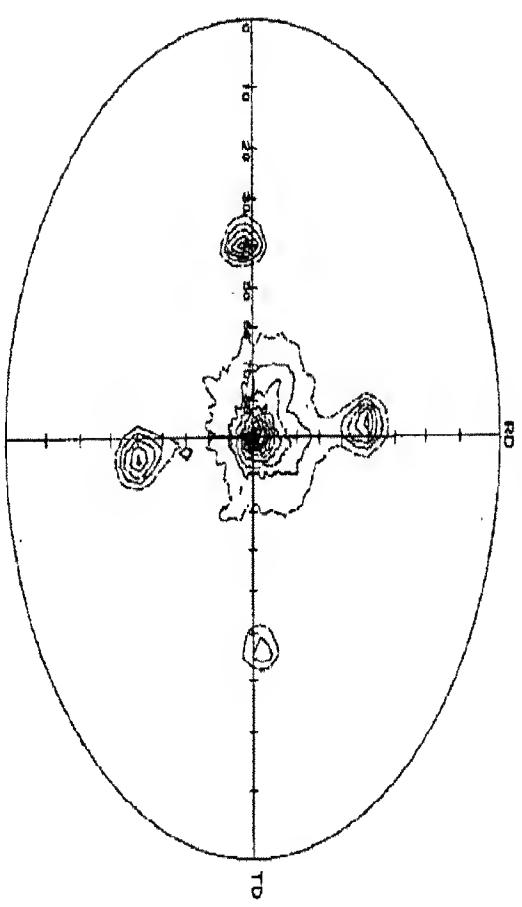
【図1】



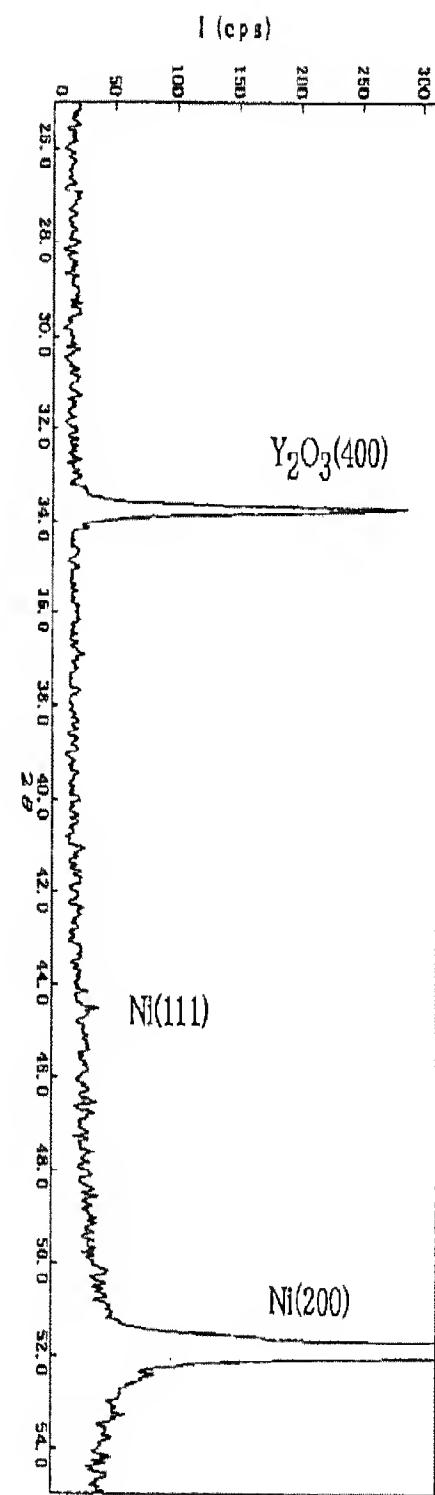
【図2】



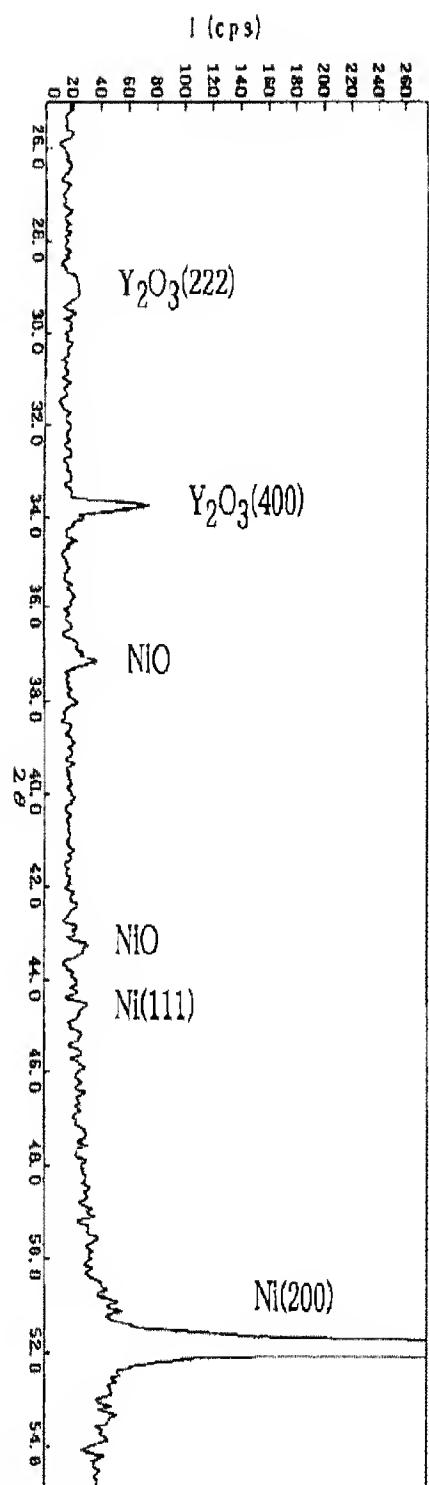
【図5】



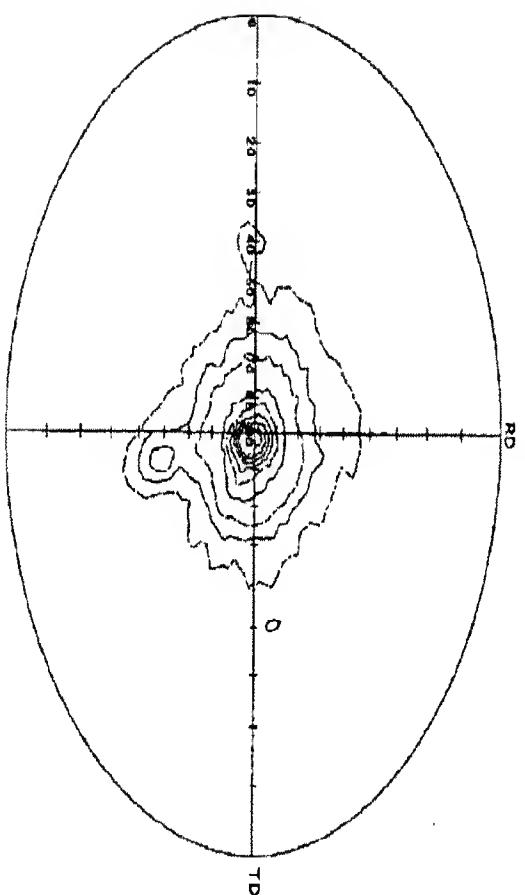
【図3】



【図4】



【図6】



(11)

特開昭 11-1111079

フロントページの続き

(72) 発明者 太刀川 栄治
東京都世田谷区成城 3-13-29

(72) 発明者 菊池 竜弘
神奈川県秦野市鶴巣南 3-7-14 TM2
— b 101